

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-313672

**(43)Date of publication of application : 25.10.2002**

(51)Int.Cl.

H01G 4/30

C04B 35/00

H01F 17/00

H01F 41/04

H01G 4/12

(21)Application number : 2001-115050

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.2001

(72)Inventor : SUZUKI HIROSHI

TANAKA SATORU

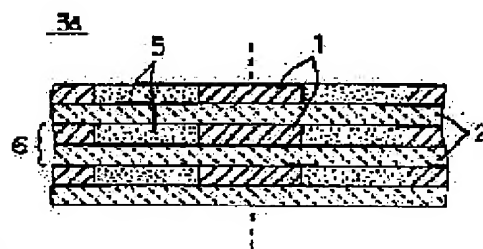
MIYAZAKI MAKOTO

(54) LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, CERAMIC PASTE, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent breakage of a green sheet due to a failure in peeling off a ceramic green sheet from a supporting member because of a relatively strong influence of static electricity or due to steep bending after the peeling, as thinning of the layer progresses in the ceramic green sheet for manufacturing, for example, a laminated ceramic capacitor.

**SOLUTION:** A ceramic paste containing an antistatic agent in addition to ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder, is used for forming a ceramic green layer 5 for step absorption on a main surface of a ceramic green sheet 2 to substantially eliminate the step caused by the thickness of inner electrodes 1.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-313672

(P2002-313672A)

(43)公開日 平成14年10月25日(2002.10.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 G 4/30	3 1 1	H 0 1 G 4/30	3 1 1 F 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/00		H 0 1 F 17/00	D 5 E 0 0 1
H 0 1 F 17/00		41/04	C 5 E 0 6 2
41/04		H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 E 0 7 0
H 0 1 G 4/12	3 5 8		3 6 4 5 E 0 8 2

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-115050(P2001-115050)

(22)出願日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 鈴木 宏始

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72)発明者 田中 寛

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

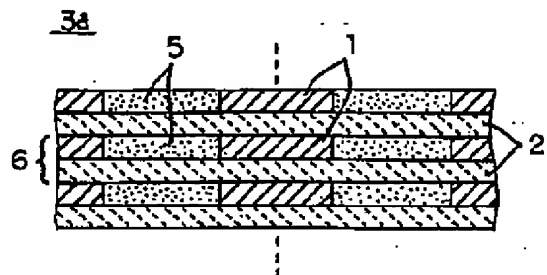
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミック電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 たとえば積層セラミックコンデンサを製造するために用いるセラミックグリーンシートの薄層化が進むほど、静電気が及ぼす影響が相対的に強くなり、支持体から剥離する際に剥離ミスが生じたり、剥離後に折れ曲がりが生じたりして、セラミックグリーンシートに破損がもたらされることがある。

【解決手段】 内部電極1の厚みによる段差を実質的になくするためにセラミックグリーンシート2の主面上に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するようにし、この段差吸収用セラミックグリーン層5の形成のために、セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダに加えて、帯電防止剤を含む、セラミックペーストを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、前記セラミックペーストとして、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダと、帯電防止剤とを含むものを用いる、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 2】 前記帯電防止剤として、界面活性剤が用いられる、請求項 1 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 3】 前記界面活性剤は、4 級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物である、請求項 2 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 4】 前記セラミックペーストを用意する工程は、

少なくともセラミック粉末と第 1 の有機溶剤とを含む 1 次混合物を分散処理する 1 次分散工程と、

前記 1 次分散工程を経た前記 1 次混合物に少なくとも前記有機バインダおよび前記帯電防止剤を加えた 2 次混合物を分散処理する 2 次分散工程と、

前記第 1 の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第 2 の有機溶剤を前記 1 次混合物および／または前記 2 次混合物に含ませる工程と、

前記 2 次分散工程の後、前記 2 次混合物を加熱処理することによって、前記第 1 の有機溶剤を選択的に除去する除去工程とを備える、

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 5】 前記セラミックスラリーは、前記セラミックペーストに含まれる前記セラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含む、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 6】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造

方法。

【請求項 7】 前記内部回路要素膜は、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層セラミックコンデンサである、請求項 6 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 8】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 9】 前記内部回路要素膜は、コイル状に延びるコイル導体膜であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層インダクタである、請求項 8 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品。

【請求項 11】 積層型セラミック電子部品の製造するために、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために用いるセラミックペーストであって、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機バインダと、帯電防止剤とを含む、セラミックペースト。

【請求項 12】 積層型セラミック電子部品の製造するために、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために用いるセラミックペーストの製造方法であって、

少なくともセラミック粉末と第 1 の有機溶剤とを含む 1 次混合物を分散処理する 1 次分散工程と、

前記 1 次分散工程を経た前記 1 次混合物に少なくとも有機バインダおよび帯電防止剤を加えた 2 次混合物を分散処理する 2 次分散工程と、

前記第 1 の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第 2 の有機溶剤を前記 1 次混合物および／または前記 2 次混合物に含ませる工程と、

前記 2 次分散工程の後、前記 2 次混合物を加熱処理することによって、前記第 1 の有機溶剤を選択的に除去する除去工程とを備える、セラミックペーストの製造方法。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の製造方法によって得られた、セラミックペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、積層型セラミック電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法に関するもので、特に、セラミック層間に形成される内部回路要素膜の厚みに起因する段差を吸収するために内部回路要素膜パターンのネガティブパターンをもって形成された段差吸収用セラミック層を備える、積層型セラミック電子部品およびその製造方法、ならびに、段差吸収用セラミック層を形成するの

## 【0002】

【従来の技術】たとえば積層セラミックコンデンサのような積層型セラミック電子部品を製造しようとするとき、複数のセラミックグリーンシートが用意され、これらセラミックグリーンシートが積み重ねられる。特定のセラミックグリーンシート上には、得ようとする積層型セラミック電子部品の機能に応じて、コンデンサ、抵抗、インダクタ、バリスタ、フィルタ等を構成するための導体膜、抵抗膜のような内部回路要素膜が形成されている。

【0003】近年、移動体通信機器をはじめとする電子機器は、小型化かつ軽量化が進み、このような電子機器において、たとえば積層型セラミック電子部品が回路素子として用いられる場合、このような積層型セラミック電子部品に対しても、小型化および軽量化が強く要求されるようになっている。たとえば、積層セラミックコンデンサの場合には、小型化かつ大容量化の要求が高まっている。

【0004】積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、典型的には、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を混合してセラミックスラリーを作製し、このセラミックスラリーを、剥離剤としてのシリコーン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体上で、ドクターブレード法等を適用して、たとえば厚さ数10 $\mu$ mのシート状となるように成形することによって、セラミックグリーンシートが作製され、次いで、このセラミックグリーンシートが乾燥される。

【0005】次に、上述したセラミックグリーンシートの主面上に、互いに間隔を隔てた複数のパターンをもって、導電性ペーストをスクリーン印刷によって付与し、これを乾燥することにより、内部回路要素膜としての内部電極がセラミックグリーンシート上に形成される。図7には、上述のように複数箇所に分布して内部電極1が形成されたセラミックグリーンシート2の一部が平面図で示されている。

【0006】次に、セラミックグリーンシート2が支持体から剥離され、適当な大きさに切断された後、図6に

一部を示すように、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらに、この積み重ねの上下に内部電極を形成していないセラミックグリーンシートが所定の枚数だけ積み重ねられることによって、生の積層体3が作製される。

【0007】この生の積層体3は、積層方向にプレスされた後、図8に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4となるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0008】このような積層セラミックコンデンサにおいて、その小型化かつ大容量化に対する要求を満足させるためには、セラミックグリーンシート2および内部電極1の積層数の増大およびセラミックグリーンシート2の薄層化を図ることが必要となってくる。

【0009】しかしながら、上述のような多層化および薄層化が進めば進むほど、内部電極1の各厚みの累積の結果、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは、内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差がより顕著になり、たとえば、図8に示すように、得られた積層体チップ4の外観に関しては、その一方主面が凸状となるような変形が生じてしまう。

【0010】積層体チップ4において図8に示すような変形が生じていると、内部電極1が位置していない部分あるいは比較的小数の内部電極1しか積層方向に配列されていない部分においては、プレス工程の際に比較的大きな歪みをもたらされており、また、セラミックグリーンシート2間の密着性が劣っているため、焼成時に引き起こされる内部ストレスによって、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥が発生しやすい。

【0011】また、図8に示すような積層体チップ4の変形は、内部電極1を不所望に変形させる結果を招き、これによって、ショート不良が生じることがある。

【0012】このような不都合は、積層セラミックコンデンサの信頼性を低下させる原因となっている。

【0013】上述のような問題を解決するため、たとえば、図2に示すように、セラミックグリーンシート2上の内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成し、この段差吸収用セラミックグリーン層5によって、セラミックグリーンシート2上での内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすることが、たとえば、特開昭56-94719号公報、特開平3-74820号公報、特開平9-106925号公報等に記載されている。

【0014】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aを作製したとき、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうで

10

20

30

40

50

ない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、得られた積層体チップ4aにおいて、図8に示すような不所望な変形が生じにくくなる。

【0015】その結果、前述したようなデラミネーションや微小クラック等の構造欠陥および内部電極1の変形によるショート不良といった問題を生じにくくすることができ、得られた積層セラミックコンデンサの信頼性を高めることができる。

【0016】また、前述したように、セラミックグリーンシート2は、たとえばポリエステルフィルムのような支持体(図示せず。)上で成形され、積み重ねにあたっては、支持体から剥離されなければならないが、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を進めるためにセラミックグリーンシート2の薄層化が進むほど、その強度が低下し、セラミックグリーンシート2を良好な状態で支持体から剥離しにくくなる。

【0017】上述のような状況において、段差吸収用セラミックグリーン層5の形成は、セラミックグリーンシート2の補強を図り、支持体からのセラミックグリーンシート2の剥離をより容易にするという作用も期待できる。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セラミックグリーンシート2の薄層化が進むほど、静電気が及ぼす影響が相対的に強くなり、セラミックグリーンシート2での帯電による影響を無視できなくなる。そのため、セラミックグリーンシート2を支持体から剥離する際に剥離ミスが生じたり、剥離後のセラミックグリーンシート2の折れ曲がりが生じたりして、セラミックグリーンシート2に破損がもたらされることがある。この問題は、厚み3μm以下の薄いセラミックグリーンシート2において、特に顕著に生じる。

【0019】また、別の課題として、上述した段差吸収用セラミックグリーン層5は、セラミックグリーンシート2の場合と同様の組成を有し、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を含むセラミックペーストを付与することによって形成されるが、たとえば厚み2μm以下といった内部電極1と同程度の厚みを有するように、段差吸収用セラミックグリーン層5を高精度に印刷等によって形成するためには、セラミックペースト中におけるセラミック粉末の分散性を優れたものとしなければならない。

【0020】これに関連して、たとえば特開平3-74820号公報では、セラミックペーストを得るため、3本ロールによる分散処理が開示されているが、このような単なる3本ロールによる分散処理では、上述したような優れた分散性を得ることが困難である。

【0021】他方、特開平9-106925号公報では、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリーを、誘電体セラミック粉末と有機バインダと低沸

点の第1の有機溶剤とを混合することにより作製し、これをセラミックグリーンシート2の成形のために用いるとともに、このセラミックスラリーに対して、上述の第1の有機溶剤の沸点より高沸点の第2の有機溶剤を加えて混合した後、加熱し、低沸点の第1の有機溶剤を高沸点の第2の有機溶剤に置換することにより、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストを作製することが記載されている。

【0022】したがって、上述したようにして得られたセラミックペーストにおいては、少なくとも2回の混合工程が実施されるので、セラミック粉末の分散性はある程度改善されるが、これらの混合工程では、いずれも、有機バインダを含んだ状態で実施されるため、混合時のスラリーまたはペーストの粘度は高く、たとえばボールミルのようなメディアを使った分散処理機では、セラミック粉末の分散性を優れたものとするには限界がある。

【0023】このように、内部電極1の厚みと同等の厚みを有する段差吸収用セラミックグリーン層5といった極めて薄いセラミック層を形成するために用いるセラミックペーストとしては、そこに含まれるセラミック粉末に関して優れた分散性が要求され、このような優れた分散性に対する要求は、内部電極1の厚みが薄くなるほど厳しくなる。

【0024】また、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末の分散性が仮に悪い場合であっても、その上に重ねられるセラミックグリーンシート2によって、分散性の悪さがある程度カバーできることもあるが、セラミックグリーンシート2の厚みが薄くなると、このようなセラミックグリーンシート2によって分散性をカバーする効果をほとんど期待することができない。

【0025】以上のことから、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が進むほど、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末に関してより高い分散性が必要となってくる。

【0026】なお、混合工程におけるセラミック粉末の分散効率を高めるため、セラミックペーストの粘度を低くすることが考えられるが、このように粘度を低くするため、前述した低沸点の有機溶剤の添加量を増すと、分散処理後において、この低沸点の有機溶剤を除去するため、長時間必要とするという別の問題に遭遇する。

【0027】以上、積層セラミックコンデンサに関連して説明を行なったが、同様の問題は、積層セラミックコンデンサ以外のたとえば積層インダクタといった他の積層型セラミック電子部品においても遭遇する。

【0028】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、積層型セラミック電子部品の製造方法およびこの製造方法によって得られた積層型セラミック電子部品を提供しようとすることである。

10

20

30

40

50

【0029】この発明の他の目的は、前述した段差吸収用セラミック層を形成するのに適したセラミックペーストおよびその製造方法を提供しようとすることである。

【0030】

【課題を解決するための手段】この発明は、まず、積層型セラミック電子部品の製造方法に向けられる。この製造方法では、基本的に、次のような工程が実施される。

【0031】まず、セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0032】次に、セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域にセラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物が作製される。

【0033】次に、これら複数の複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体が作製される。

【0034】そして、生の積層体が焼成される。

【0035】このような基本的工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法において、この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストとして、セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダに加えて、帯電防止剤をさらに含むものを用いることを特徴としている。

【0036】帯電防止剤としては、界面活性剤を用いることができる。界面活性剤は、イオン型界面活性剤であっても、非イオン型界面活性剤であってもよい。なお、帯電防止剤として界面活性剤を用いる場合、この界面活性剤がたとえばアルキルトリメチルアンモニウム塩のような4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物であるとき、特に優れた効果を発揮することが後述する実験において明らかにされている。

【0037】また、上述のようなセラミック粉末、有機溶剤、有機バインダおよび帯電防止剤を含むセラミックペーストを製造する場合、次のような工程を経て製造することが好ましい。

【0038】すなわち、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダおよび帯電防止剤を加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とが実施される。ここで、有機バインダは、2次分散工程の段階において加えられることに注目すべきである。また、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤が用いられ、この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加え

られても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、さらに2次分散工程の段階で追加されてもよい。そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程が実施される。

【0039】この発明において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーは、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むことが好ましい。

【0040】また、この発明の特定のな実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であるとき、積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【0041】また、この発明の他の特定のな実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、コイル状に延びるコイル導体膜であるとき、積層インダクタを製造することができる。

【0042】この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品にも向けられる。

【0043】また、この発明は、上述したようなセラミックペーストおよびその製造方法にも向けられる。

【0044】

【発明の実施の形態】この発明の一実施形態の説明を、積層セラミックコンデンサの製造方法について行なう。この実施形態による積層セラミックコンデンサの製造方法は、前述した図1ないし図3を参照しながら説明することができる。

【0045】この実施形態を実施するにあたり、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリー、内部電極1のための導電性ペーストおよび段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0046】上述のセラミックスラリーは、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および比較的低沸点の有機溶剤を混合することによって作製される。このセラミックスラリーからセラミックグリーンシート2を得るため、剥離剤としてのシリコン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体（図示せず。）上で、セラミックスラリーがドクターブレード法等によって成形され、次いで乾燥される。セラミックグリーンシート2の各厚みは、乾燥後において、たとえば数10 $\mu$ mとされる。

【0047】上述のようなセラミックグリーンシート2の主面上には、複数箇所に分布するように、内部電極1が乾燥後においてたとえば約3 $\mu$ mの厚みをもって形成される。内部電極1は、たとえば、スクリーン印刷等によって導電性ペーストを付与し、これを乾燥することによって形成される。この内部電極1は、それぞれ、所定の厚みを有して、したがって、セラミックグリーンシート2上には、この厚みによる段差がもたらされる。

【0048】次に、上述した内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート2の主面上であって、内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層5は、内部電極1のネガティブパターンをもって、前述したセラミックペーストをスクリーン印刷等によって付与することにより形成され、次いで乾燥される。ここで用いられるセラミックペーストは、この発明において特徴となるもので、その詳細については後述する。

【0049】上述した説明では、内部電極1を形成した後、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成したが、逆に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成した後、内部電極1を形成するようにしてもよい。

【0050】上述のように、セラミックグリーンシート2上に内部電極1および段差吸収用セラミックグリーン層5が形成された、図2に示すような複合構造物6は、複数用意され、これら複合構造物6は、支持体より剥離された後、適当な大きさに切断され、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらにその上下に内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層が形成されていないセラミックグリーンシートを積み重ねることによって、図1に一部を示すような生の積層体3aが作製される。

【0051】この生の積層体3aは、積層方向にプレスされた後、図3に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4aとなるべき大きさに切断され、次いで、脱バインディング工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層コンデンサが完成される。

【0052】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aにおいて、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、積層体チップ4aにおいて、不所望な変形が生じにくくなる。その結果、得られた積層セラミックコンデンサにおいて、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥およびショート不良といった問題を生じにくくすることができる。

【0053】この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するためのセラミックペーストに帯電防

止剤が含まれていることに特徴がある。

【0054】帯電防止剤として、たとえば、界面活性剤が有利に用いられる。このような界面活性剤として、4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物、スルホン酸型アニオン系高分子化合物、リン酸エステル型アニオン系高分子化合物、硫酸エステル型アニオン系高分子化合物もしくはベタイン型両性高分子化合物というようなイオン型界面活性剤、または、ポリエチレングリコール型高分子化合物もしくは多価アルコール型高分子化合物などがある。

【0055】上述したポリエチレングリコール型高分子化合物または多価アルコール型高分子化合物を用いる場合、そのエステル化合物またはエチレンオキサイド化合物を用いてもよい。

【0056】4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物としては、より具体的には、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、サバミン型4級アンモニウム塩またはアルキルピリジウム塩等を用いることができる。

【0057】スルホン酸型アニオン系高分子化合物としては、より具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、イゲボンT型またはスルホコハク酸ジエステルナトリウム塩等を用いることができる。

【0058】リン酸エステル型アニオン系高分子化合物としては、より具体的には、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルナトリウム塩または高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル塩等を用いることができる。

【0059】硫酸エステル型アニオン系高分子化合物としては、より具体的には、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸または硫酸化オレフィン等を用いることができる。

【0060】ベタイン型両性高分子化合物としては、より具体的には、アルキルジメチルベタイン等を用いることができる。

【0061】ポリエチレングリコール型高分子化合物としては、より具体的には、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物またはポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等を用いることができる。

【0062】多価アルコール型高分子化合物としては、より具体的には、グリセロールの脂肪酸エステル、ペン

10

20

30

40

50



タエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテルまたはアルカノールアミン類の脂肪酸アミド等を用いることができる。

【0063】帯電防止剤の添加量は、帯電防止剤の種類にもよるが、有機バインダに対して、0.01重量%～10重量%、好ましくは0.5重量%～3重量%となるように選ばれることが望ましい。帯電防止剤は、これを過剰に添加すると、段差吸収用セラミックグリーン層5の表面特性を悪化させたりするので、適当な量に留めることが望ましい。

【0064】段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するためのセラミックペーストに帯電防止剤を添加することにより、段差吸収用セラミックグリーン層5だけでなく、段差吸収用セラミックグリーン層5と一体化している内部電極1およびセラミックグリーンシート2に帯電した静電気を除去することができる。

【0065】上述のように、セラミックグリーンシート2に帯電した静電気を除去することができれば、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成されたセラミックグリーンシート2を積み重ねてプレスするとき、静電気によるセラミックグリーンシート2の位置ずれや折れ曲がり有利に防止することができる。

【0066】また、セラミックグリーンシート2を成形する際に用いられた支持体からのセラミックグリーンシート2の剥離が容易になり、その結果、剥離時のセラミックグリーンシート2の破損等の問題を生じにくくすることができる。

【0067】また、セラミックグリーンシート2に微小なごみ等が付着しにくくなり、セラミックグリーンシート2とセラミックグリーンシート2との間にごみ等が混入しにくくすることができる。

【0068】また、セラミックペーストに帯電防止剤が添加されない場合に必要とされることのある静電気除去のための特別な工程を省くことができる。

【0069】この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストは、好ましくは、次のような方法によって製造される。

【0070】すなわち、セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、この1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダおよび帯電防止剤を加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とが実施される。

【0071】このように、1次分散工程では、有機バインダを未だ加えていないので、低粘度下での分散処理が可能とし、そのため、セラミック粉末の分散性を高めることが容易である。この1次分散工程では、セラミック粉末の表面に吸着している空気が第1の有機溶剤で置換され、セラミック粉末を第1の有機溶剤で十分に濡らし

た状態とすることができるとともに、セラミック粉末の凝集状態を十分に解砕することができる。

【0072】また、2次分散工程では、上述のように、1次分散工程で得られたセラミック粉末の高い分散性を維持したまま、有機バインダを十分かつ均一に混合させることができ、また、セラミック粉末のさらなる粉砕効果も期待できる。

【0073】この好ましい製造方法では、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤も用いられる。この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、2次分散工程の段階でも追加投入されてもよい。

【0074】そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤が選択的に除去される。

【0075】このように、第1の有機溶剤の除去が、2次分散工程の後に実施されるので、2次分散工程の段階においても、2次混合物の粘度を比較的低くしておくことが可能であり、したがって、分散効率を比較的高く維持しておくことができるとともに、前述したような2次分散工程の段階で加えられる有機バインダの溶解性を高めることができる。

【0076】上述のようにして得られたセラミックペーストは、有機溶剤としては、第1の有機溶剤がわずかに残存することがあっても、実質的に第2の有機溶剤のみを含んでいる。第2の有機溶剤は、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さいため、セラミックペーストの乾燥速度を所定値以下に抑えることができ、たとえばスクリーン印刷を問題なく適用することを可能にする。

【0077】上述の好ましい製造方法において実施される1次分散工程および2次分散工程では、たとえばボールミルのようなメディアを用いる通常の分散処理機を適用して分散処理することができる。

【0078】この製造方法において、第1の有機溶剤または第2の有機溶剤として用いられる有機溶剤としては、種々のものがあり、このような有機溶剤の相対蒸発速度を考慮して、第1の有機溶剤として用いられるものおよび第2の有機溶剤として用いられるものをそれぞれ選択すればよい。

【0079】このような有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、トルエン、ベンゼン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、ジイソプロピルケトン、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、セルソルブアセテート、メチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトール、シクロヘ



キサノール、パイン油、ジヒドロテルピネオール、イソホロン、テルピネオール、シプロピレングリコール、ジメチルフタレート等のケトン類、エステル類、炭化水素類、アルコール類、塩化メチレン等の塩化炭化水素類、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0080】より好ましくは、第1の有機溶剤としては、20℃における相対蒸発速度が100以上、さらに好ましくは150以上となる有機溶剤が選ばれる。除去工程での第1の有機溶剤の除去を速やかに終えるようにするためである。なお、相対蒸発速度とは、酢酸ノルマルブチル（沸点126.5℃）の蒸発速度を100としたときの相対的な蒸発速度である。

【0081】第1の有機溶剤に適した相対蒸発速度が100以上の有機溶剤としては、たとえば、メチルエチルケトン（相対蒸発速度465）、メチルイソブチルケトン（同145）、アセトン（同720）、トルエン（同195）、ベンゼン（同500）、メタノール（同370）、エタノール（同203）、イソプロパノール（同205）、酢酸エチル（同525）、酢酸イソブチル（同152）、酢酸ブチル（同100）、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0082】他方、より好ましくは、第2の有機溶剤としては、20℃における相対蒸発速度が50以下となる有機溶剤が選択される。スクリーン印刷性を良好にするためである。

【0083】第2の有機溶剤に適した相対蒸発速度が50以下の有機溶剤としては、たとえば、ジイソプロピルケトン（相対蒸発速度49）、メチルセルソルブアセテート（同40）、セルソルブアセテート（同24）、ブチルセルソルブ（同10）、シクロヘキサノール（同10以下）、パイン油（同10以下）、ジヒドロテルピネオール（同10以下）、イソホロン（同10以下）、テルピネオール（同10以下）、シプロピレングリコール（同10以下）、ジメチルフタレート（同10以下）、ブチルカルビトール（同40以下）、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0084】なお、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するにあたって、上述のように相対蒸発速度によるのではなく、沸点によることも可能であり、むしろ沸点による方が、第1および第2の有機溶剤の各々の選択が容易である。沸点による場合、第1および第2の有機溶剤として、前者の沸点が後者の沸点より低くなる組合せを選ぶようにすれば、大体において、前者の相対蒸発速度が後者の相対蒸発速度より大きくなるような組合せを選び出すことができる。

【0085】前述した有機溶剤の例として挙げたもののいくつかについて、各々の沸点を括弧内に示すと、メチルエチルケトン（79.6℃）、メチルイソブチルケトン（118.0℃）、アセトン（56.1℃）、トルエン（111.0℃）、ベンゼン（79.6℃）、メタノール（64.5℃）、エタノール（78.5℃）、イソ

プロパノール（82.5℃）、酢酸エチル（77.1℃）、酢酸イソブチル（118.3℃）、ジイソプロピルケトン（143.5℃）、メチルセルソルブアセテート（143℃）、セルソルブアセテート（156.2℃）、ブチルセルソルブ（170.6℃）、シクロヘキサノール（160℃）、パイン油（195～225℃）、ジヒドロテルピネオール（210℃）、イソホロン（215.2℃）、テルピネオール（219.0℃）、シプロピレングリコール（231.8℃）、ジメチルフタレート（282.4℃）となるが、このような沸点に基づいて、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するようにすればよい。

【0086】上述したような沸点の差によって第1および第2の有機溶剤の組合せを選択する場合、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差は、50℃以上であることが好ましい。除去工程において、加熱処理による第1の有機溶剤のみの選択的な除去をより容易にするためである。

【0087】上述した高沸点の第2の有機溶剤に関して、スクリーン印刷性を考慮したとき、150℃以上の沸点を有していることが好ましく、200～250℃程度の沸点を有していることがより好ましい。150℃未満では、セラミックペーストが乾燥しやすく、そのため、印刷パターンメッシュの目詰まりが生じやすく、他方、250℃を超えると、印刷塗膜が乾燥しにくく、そのため、乾燥に長時間要するためである。

【0088】セラミックペーストにおいて用いられる有機バインダとしては、室温で有機溶剤に溶解するものが良い。このような有機バインダとしては、たとえば、ポリビニルブチラール、ポリブチルブチラール等のポリアセタール類、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、エチルセルロース等の変性セルロース類、アルキッド類、ビニリデン類、ポリエーテル類、エポキシ樹脂類、ウレタン樹脂類、ポリアミド樹脂類、ポリイミド樹脂類、ポリアミドイミド樹脂類、ポリエステル樹脂類、ポリサルフォン樹脂類、液晶ポリマー類、ポリイミダゾール樹脂類、ポリオキサゾリン樹脂類等がある。

【0089】有機バインダの添加量は、セラミック粉末に対して、1～20重量%、好ましくは、3～10重量%に選ばれる。

【0090】上述した1次分散工程において、1次混合物は有機分散剤を含むことが好ましい。すなわち、1次混合物において、第1の有機溶剤または第1および第2の有機溶剤によって希釈された状態で、有機分散剤を添加すれば、セラミック粉末の分散性がより向上する。

【0091】上述の有機分散剤としては、特に限定しないが、分散性の点からは、分子量は1万以下であることが好ましい。アニオン系、カチオン系、ノニオン系いずれでもよいが、ポリアクリル酸やそのアンモニウム塩、

ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンオキサ  
 イド、ポリオキシエチレンアルキルアミルエーテル、脂  
 肪酸ジエタノールアミド、ポリエチレンジイミン、ポリ  
 オキシプロピレンモノアリルモノブチルエーテルと無水  
 マレイン酸（およびスチレン）の共重合体等が好まし  
 い。

【0092】有機分散剤の添加量は、セラミック粉末に  
 対して、0.1～5重量%、好ましくは、0.5～2.  
 0重量%に選ばれる。

【0093】また、セラミックペーストに含まれるセラ  
 ミック粉末は、セラミックグリーンシート2を成形する  
 ために用いられるセラミックスラリーに含まれるセラミ  
 ック粉末と実質的に同じ組成を有するものであることが  
 好ましい。段差吸収用セラミックグリーン層5とセラミ  
 ックグリーンシート2との間で焼結性を一致させるため  
 である。

【0094】なお、上述の実質的に同じ組成を有すると  
 は、主成分が同じであるということである。たとえば、  
 微量添加金属酸化物やガラス等の副成分が異なっても、  
 実質的に同じ組成を有するということができる。また、  
 セラミックグリーンシート2に含まれるセラミック粉末  
 が、静電容量の温度特性についてJIS規格で規定する  
 B特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足す  
 る範囲のものであれば、段差吸収用セラミックグリーン  
 層5のためのセラミックペーストに含まれるセラミック  
 粉末も、主成分が同じでB特性およびX7R特性を満足  
 するものであれば、副成分が違っていてもよい。

【0095】図4は、この発明の他の実施形態としての  
 積層インダクタの製造方法を説明するためのものであ  
 り、図5に外観を斜視図で示した、この製造方法によ  
 って製造された積層インダクタ11に備える積層体チップ  
 12を得るために用意される生の積層体13を構成する  
 要素を分解して示す斜視図である。

【0096】生の積層体13は、複数のセラミックグ  
 リーンシート14、15、16、17、…、18および1  
 9を備え、これらセラミックグリーンシート14～19  
 を積層することによって得られるものである。

【0097】セラミックグリーンシート14～19は、  
 磁性体セラミック粉末を含むセラミックスラリーを、ド  
 クターブレード法等によって成形し、乾燥することによ  
 って得られる。セラミックグリーンシート14～19の  
 各厚みは、乾燥後において、たとえば10～30μmと  
 される。

【0098】セラミックグリーンシート14～19のう  
 ち、中間に位置するセラミックグリーンシート15～1  
 8には、以下に詳細に説明するように、コイル状に延び  
 るコイル導体膜および段差吸収用セラミックグリーン層  
 が形成される。

【0099】まず、セラミックグリーンシート15上に  
 は、コイル導体膜20が形成される。コイル導体膜20

は、その第1の端部がセラミックグリーンシート15の  
 端縁にまで届くように形成される。コイル導体膜20の  
 第2の端部には、ビアホール導体21が形成される。

【0100】このようなコイル導体膜20およびビアホ  
 ール導体21を形成するため、たとえば、セラミックグ  
 リーンシート15にビアホール導体21のための貫通孔  
 をレーザまたはパンチングなどの方法により形成した  
 後、コイル導体膜20およびビアホール導体21となる  
 導電性ペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、  
 乾燥することが行なわれる。

【0101】また、上述したコイル導体膜20の厚みに  
 よる段差を実質的になくすように、セラミックグリー  
 ンシート15の主面上であって、コイル導体膜20が形成  
 されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層  
 22が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層2  
 2は、磁性体セラミック粉末、有機溶剤および有機バイ  
 ンダに加えて、この発明において特徴となる帯電防止剤  
 を含む、セラミックペーストを、スクリーン印刷等によ  
 って付与し、乾燥することによって形成される。

【0102】次に、セラミックグリーンシート16上  
 には、上述した方法と同様の方法によって、コイル導体  
 膜23、ビアホール導体24および段差吸収用セラミック  
 グリーン層25が形成される。コイル導体膜23の第1  
 の端部は、前述したビアホール導体21を介して、コ  
 イル導体膜20の第2の端部に接続される。ビアホール  
 導体24は、コイル導体膜23の第2の端部に形成され  
 る。

【0103】次に、セラミックグリーンシート17上  
 には、同様に、コイル導体膜26、ビアホール導体27お  
 よび段差吸収用セラミックグリーン層28が形成され  
 る。コイル導体膜26の第1の端部は、前述したビアホ  
 ール導体24を介して、コイル導体膜23の第2の端部  
 に接続される。ビアホール導体27は、コイル導体膜2  
 6の第2の端部に形成される。

【0104】上述したセラミックグリーンシート16お  
 よび17の積層は、必要に応じて、複数回繰り返され  
 る。

【0105】次に、セラミックグリーンシート18上  
 には、コイル導体膜29および段差吸収用セラミックグ  
 リーン層30が形成される。コイル導体膜29の第1の端  
 部は、前述したビアホール導体27を介して、コイル導  
 体膜26の第2の端部に接続される。コイル導体膜29  
 は、その第2の端部がセラミックグリーンシート18の  
 端縁にまで届くように形成される。

【0106】なお、上述したコイル導体膜20、23、  
 26および29の各厚みは、乾燥後において、たとえば  
 約30μm程度とされる。

【0107】このようなセラミックグリーンシート14  
 ～19をそれぞれ含む複数の複合構造物を積層して得ら  
 れた生の積層体13において、各々コイル状に延びる複

数のコイル導体膜 20、23、26 および 29 が、ビアホール導体 21、24 および 27 を介して順次接続されることによって、全体として複数ターンのコイル導体が形成される。

【0108】生の積層体 13 が焼成されることによって、図 5 に示す積層インダクタ 11 のための積層体チップ 12 が得られる。なお、生の積層体 13 は、図 4 では、1 個の積層体チップ 12 を得るためのものとして図示されているが、複数の積層体チップを得るためのものとして作製され、これを切断することによって、複数の積層体チップを取り出すようにしてもよい。

【0109】次いで、図 5 に示すように、積層体チップ 12 の相対向する各端部には、前述したコイル導体膜 20 の第 1 の端部およびコイル導体膜 29 の第 2 の端部にそれぞれ接続されるように、外部電極 30 および 31 が形成され、それによって、積層インダクタ 11 が完成される。

【0110】図 1 ないし図 3 を参照して説明した積層セラミックコンデンサまたは図 4 および図 5 を参照して説明した積層インダクタ 11 において、セラミックグリーンシート 2 または 14 ~ 19 あるいは段差吸収用セラミックグリーン層 5 または 22、25、28 および 30 に含まれるセラミック粉末としては、代表的には、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライトーマンガン等の酸化物系セラミック粉末、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン等の非酸化物系セラミック粉末が挙げられる。粉末粒径としては、好ましくは、平均 5  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは、1  $\mu\text{m}$  の球形または粉砕状のものが使用される。

【0111】以下に、この発明を、実験例に基づいて、より具体的に説明する。

#### 【0112】

【実験例 1】実験例 1 は、積層セラミックコンデンサのための生の積層体を作製するにあたって、段差吸収用セラミックグリーン層の形成に用いられるセラミックペーストに帯電防止剤を含ませた場合の積層工程での効果を確認するために実施したものである。

#### 【0113】1. セラミック粉末の準備

まず、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ ) および酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を 1 : 1 のモル比となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。次いで、温度 1000℃ で 2 時間仮焼した後、粉砕することによって、誘電体セラミック粉末を得た。

#### 【0114】2. セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製

先に準備したセラミック粉末 100 重量部と、ポリビニルブチラール (中重合品) 7 重量部と、可塑剤として DOP (フタル酸ジオクチル) 3 重量部と、メチルエチルケトン 30 重量部と、エタノール 20 重量部と、トルエ

ン 20 重量部とを、直径 1 mm のジルコニア製玉石 600 重量部とともに、ボールミルに投入し、20 時間湿式混合を行なって、セラミックスラリーを得た。

【0115】そして、このセラミックスラリーに対して、ドクターブレード法を適用して、セラミックグリーンシートを成形し、80℃ で 5 分間、乾燥した。得られたセラミックグリーンシートの厚みは、約 10  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0116】3. 導電性ペーストの準備

Ag/Pd = 70/30 の金属粉末 100 重量部と、エチルセルロース 4 重量部と、アルキッド樹脂 2 重量部と、Ag 金属レジネート 3 重量部 (Ag として 17.5 重量部) と、ブチルカルビトールアセテート 3.5 重量部とを、3 本ロールで混練した後、テルピネオール 3.5 重量部を加えて粘度調整を行なった。

#### 【0117】4. 段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備

##### (1) 実施例 1 ~ 3

先に準備した誘電体セラミック粉末 100 重量部と、メチルエチルケトン (相対蒸発速度 465) 70 重量部と、直径 1 mm のジルコニア製玉石 600 重量部とを、ボールミルに投入し、16 時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点 220℃ のテルピネオール (相対蒸発速度 10 以下) 40 重量部と、有機バインダ 10 重量部と、帯電防止剤 0.5 重量部とを添加し、さらに、16 時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0118】上述の有機バインダとしては、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物を用いた。より具体的には、ポリビニルブチラールとしては、ブチラール基が 70 モル% であってアセチル基が 5 モル% である中重合品を用い、セルロースエステルとしては、エチルセルロース (エトキシル含有率 49%) を用いた。

【0119】また、上述の帯電防止剤としては、実施例 1 では、アルキルトリメチルアンモニウム塩を、実施例 2 では、ノニルフェノールエチレンオキサライドを、そして、実施例 3 では、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそれぞれ用いた。

【0120】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃ の温浴中でエバポレータにより 2 時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。

##### 【0121】(2) 比較例

先に準備した誘電体セラミック粉末 100 重量部と、メチルエチルケトン (相対蒸発速度 465) 70 重量部と、直径 1 mm のジルコニア製玉石 600 重量部とを、ボールミルに投入し、16 時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点 220℃ のテルピネオール (相対蒸発速度 10 以下) 40 重量部と、有機バインダ 10 重量部とを添加し、さらに、16 時間混合することによ

って、セラミックスラリー混合物を得た。

【0122】有機バインダとしては、実施例1～3において用いたものと同様のものを用いた。

【0123】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。

【0124】5. 生の積層体の作製

先に用意したセラミックグリーンシートの主面上に内部電極を形成するため、導電性ペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。なお、内部電極の寸法、形状および位置は、任意とした。次に、セラミックグリーンシートの主面上に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するため、実施例1～3ならびに比較例に係る各セラミックペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層の各厚みは、約3μmになるようにした。

【0125】次に、上述のように内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層を形成している200枚のセラミックグリーンシートを、除電処理を施さずに、自動積層装置を用いて積み重ね、試料となる生の積層体を作製した。

【0126】自動積層装置は、セラミックグリーンシートの供給、支持体としてのキャリアフィルムの剥離、セラミックグリーンシートのカット、およびセラミックグリーンシートの積み重ねを各工程を実施するための装置である。カット工程では、15cm×15cmのセラミックグリーンシートを13.5cm×13.5cmの大きさにカットした。また、自動積層装置内でのセラミックグリーンシートの保持は、減圧保持によって行なつた。

【0127】6. 特性の評価

上述のようにして得られた実施例1～3ならびに比較例に係る生の積層体について、積層不良率を評価した。積層不良率は、次のようにして求めた。

【0128】すなわち、自動積層装置を用いた生の積層体の作製において、セラミックグリーンシートの供給工程において静電気による接着によりセラミックグリーンシートの同時供給不良を起こした回数と、キャリアフィルムの剥離工程において静電気による剥離不良を起こした回数と、カット工程において静電気によるカット耳の巻き込み不良を起こした回数と、積層工程において静電\*

	実施例1			比較例		
セラミックグリーンシート 厚み(μm)	2	3	10	2	3	10
積層不良率(%)	1.0	0.5	0.5	85	50	18

【0139】表2に示した結果から、同一厚みのセラミックグリーンシートの間で比較したとき、実施例1は、比較例に比べて、積層不良率が極めて低いことがまずわ

\* 気による積層不良を起こした回数とを合計し、この合計を自動積層装置にかけた全体のセラミックグリーンシート枚数で除し、その商を%換算したものを、積層不良率とした。

【0129】その結果が表1に示されている。

【0130】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
積層不良率(%)	0.5	2.5	2.0	18

【0131】表1に示した結果から、実施例1～3は、比較例と比較して、積層不良率が極めて低いことがわかる。

【0132】実施例1～3の間で比較すると、帯電防止剤としてアルキルトリメチルアンモニウム塩を用いた実施例1の積層不良率が特に低い。このことから、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ないしは、4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物の帯電防止効果が特に優れていることがわかる。

【0133】なお、帯電防止剤としてノニルフェノールエチレンオキシドを用いた実施例2およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた実施例3においても、積層不良率は、帯電防止剤を用いなかった比較例に比べて、かなり低くなっている。

【0134】

【実験例2】実験例2は、セラミックグリーンシートの厚みと積層不良率との関係を調査するために実施したものである。

【0135】この実験例2では、上述の実験例1における実施例1に係るセラミックペーストと比較例に係るセラミックペーストとを用いた。

【0136】また、実験例1における「2. セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製」工程において、乾燥後の厚みが2μm、3μmおよび10μmの3種類のセラミックグリーンシートを作製したことを除いて、前述した実験例1の場合と同様の工程を実施して、生の積層体を作製し、実験例1の場合と同様の方法によって、積層不良率を評価した。

【0137】その結果が表2に示されている。

【0138】

【表2】

かる。これは、実験例1における表1に示した結果と同様である。

【0140】また、実施例1および比較例の各々におい

て、セラミックグリーンシートの厚みが薄くなるほど、積層不良率が高くなる傾向がある。しかしながら、比較例では、その傾向が特に顕著であり、セラミックグリーンシートの厚みが  $2\mu\text{m}$  まで薄くされたときには、85%といった極めて高い積層不良率を示したのに対し、実施例1では、セラミックグリーンシートの厚みが  $2\mu\text{m}$  まで薄くされても、1.0%といった低い値に積層不良率を抑えることができたことに注目すべきである。

【0141】以上の実験例は、この発明に係るセラミックペーストに含まれるセラミック粉末として、誘電体セラミック粉末が用いられた場合のものであったが、この発明では、用いられるセラミック粉末の電気的特性に左右されるものではなく、したがって、たとえば、磁性体セラミック粉末、絶縁体セラミック粉末あるいは圧電体セラミック粉末等を用いても、同様の効果を期待できるセラミックペーストを得ることができる。

【0142】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストには、帯電防止剤が含まれているので、段差吸収用セラミックグリーン層だけでなく、段差吸収用セラミックグリーン層と一体化している内部回路要素膜およびセラミックグリーンシートに帯電した静電気を除去することができる。

【0143】したがって、段差吸収用セラミックグリーン層が形成されたセラミックグリーンシートを積み重ねるとき、静電気によるセラミックグリーンシートの位置ずれや折れ曲がりをもたない防止することができる。

【0144】また、セラミックグリーンシートを成形する際に用いられた支持体からのセラミックグリーンシートの剥離が容易になり、その結果、剥離時のセラミックグリーンシートの破損等の問題を生じにくくすることができる。

【0145】また、セラミックグリーンシートに微小なごみ等が付着しにくくなり、隣り合うセラミックグリーンシート間にごみ等が混入しにくくすることができる。

【0146】また、セラミックペーストに帯電防止剤が添加されない場合に必要とされることのある静電気除去のための特別な工程を省くことができる。

【0147】このようなことから、この発明によれば、積層型セラミック電子部品において、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために、上述のようなセラミックペーストが用いられることによって、積層不良が生じにくく、良好な積層状態を有する積層型セラミック電子部品を高い信頼性をもって製造することができる。

【0148】また、この発明によれば、セラミックグリーンシートの薄層化が進んでも、良好な積層状態に対

る信頼性が維持され得るので、積層型セラミック電子部品の小型化かつ軽量化の要求に十分に対応することが可能となり、この発明が積層セラミックコンデンサに適用された場合、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を有利に図ることができ、また、この発明が積層インダクタに適用された場合、積層インダクタの小型化かつ高インダクタンス化を有利に図ることができる。

【0149】この発明において、セラミックペーストを製造するにあたって、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダおよび帯電防止剤を加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を1次混合物および/または2次混合物に含ませる工程と、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程とが実施されると、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末の分散性を優れたものとすることができる。

【0150】そのため、極めて薄い段差吸収用セラミックグリーン層を、高いパターン精度をもって形成しなければならない場合において、このようなセラミックグリーンシートを有利に用いることができる。また、クラックやデラミネーション等の構造欠陥のない積層型セラミック電子部品を実現することができる。

【0151】また、この発明に係る積層型セラミック電子部品の製造方法において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーが、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むようにすると、セラミックグリーンシートと段差吸収用セラミックグリーン層との焼結性を一致させることができ、このような焼結性の不一致によるクラックやデラミネーションの発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にとって興味ある、かつこの発明の一実施形態による、積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の積層体3aの一部を図解的に示す断面図である。

【図2】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される複合構造物6の一部を破断して示す平面図である。

【図3】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される積層体チップ4aを図解的に示す断面図である。

【図4】この発明の他の実施形態による積層インダクタを製造するために用意される生の積層体13を構成する要素を分解して示す斜視図である。

【図5】図4に示した生の積層体13を焼成して得られ

た積層体チップ 12 を備える積層インダクタ 11 の外観を示す斜視図である。

【図 6】この発明にとって興味ある従来の積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の積層体 3 の一部を図解的に示す断面図である。

【図 7】図 6 に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される内部電極 1 が形成されたセラミックグリーンシート 2 の一部を示す平面図である。

【図 8】図 6 に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される積層体チップ 4 を図解的に示す断面図である。

\* 【符号の説明】

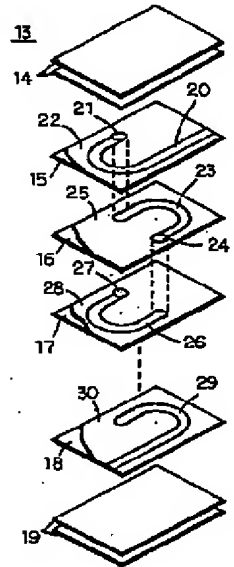
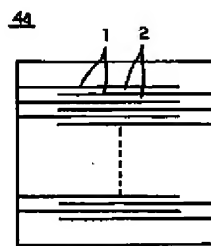
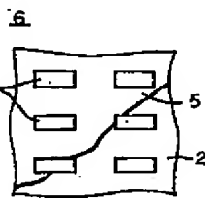
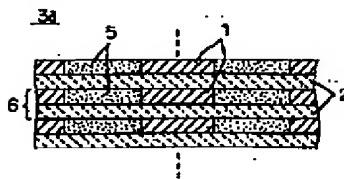
- 1 内部電極（内部回路要素膜）
- 2, 14~19 セラミックグリーンシート
- 3a, 13 生の積層体
- 4a, 12 積層体チップ
- 5, 22, 25, 28, 30 段差吸収用セラミックグリーン層
- 6 複合構造物
- 11 積層インダクタ（積層型セラミック電子部品）
- 20, 23, 26, 29 コイル導体膜（内部回路要素膜）

【図 1】

【図 2】

【図 3】

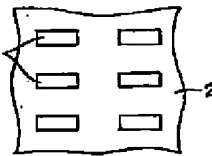
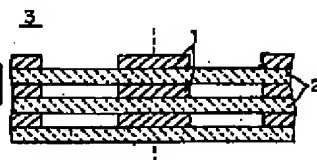
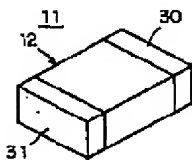
【図 4】



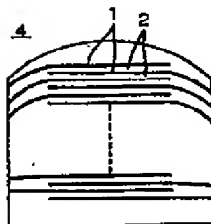
【図 5】

【図 6】

【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01G 4/12

識別記号

364

F I

C04B 35/00

テーマコード（参考）

Y

(72)発明者 宮崎 信  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

F ターム (参考) 4G030 AA10 AA16 GA14 GA16  
5E001 AB03 AD02 AH01 AH09 AJ01  
AJ02  
5E062 DD04  
5E070 AA01 AB03 CB03 CB13  
5E082 AA01 AB03 BC38 EE04 EE35  
FG06 FG26 LL01 LL02 MM24